

## Distribuição geoquímica de metais pesados e outros elementos químicos em águas subterrâneas da Bacia do Rio dos Sinos, RS

Cássio Aranovich de ABREU<sup>1</sup> & Ari ROISENBERG<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil (aranovich.abreu@gmail.com).

<sup>2</sup> Laboratório de Hidrogeoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-0000, Porto Alegre, RS, Brasil (ari.roisenberg@ufrgs.br).

Recebido em 08/2015. Aceito para publicação em 12/2016.

Versão online publicada em 08/05/2017 ([www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br](http://www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br))

**Resumo** - A Bacia dos Sinos compreende 32 municípios na região metropolitana de Porto Alegre, no Estado do Rio Grande do Sul, em acentuado crescimento urbano e industrial com impactos ambientais evidenciados na degradação dos recursos hídricos superficiais, porém ainda pouco descritos para o meio subterrâneo. O estudo hidrogeoquímico dos aquíferos na bacia foi realizado com base em 37 poços tubulares e 2 amostragens em nascentes, com ênfase na seleção de poços com perfis estratigráficos descritos, nos quais se efetuou coleta e análise química por ICP-MS em conjunto de 70 elementos. Os dados foram inseridos no *software* SPSS para Análise Fatorial de Componentes Principais e discretização do conjunto amostral em *clusters*, corroborando na identificação de *outliers*. Foram identificados 5 principais grupamentos, sendo 2 em aquífero poroso com folhelhos (*clusters* 1 e 4), 2 em aquífero misto com indicativos de mistura por ascendência (*clusters* 3 e 6) e 1 em aquífero fraturado (*cluster* 2). Dentre os *outliers*, ressalta-se o As em concentração mais elevada de 43,8 ppb, associado com B (920,0 ppb) e S (195,0 ppb), com indicativos de influência geogênica. Por outro lado, a concentração de Pb de 34,0 ppb, associado a Cu (365,0 ppb), demonstra elevados teores para esses elementos e contaminação antrópica. Os metais pesados Cr, Ni, Cd e Hg estão em concentrações muito próximas ou abaixo do LD (limite de detecção). Os resultados evidenciam distintos aquíferos com composições ocasionalmente anômalas, que devem ser monitoradas e melhor detalhadas, assegurando locações mais assertivas e segurança na distribuição de água potável.

**Palavras-chave:** hidrogeoquímica, contaminação, *cluster*, ICP-MS.

**Abstract** - GEOCHEMISTRY DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND OTHER CHEMICAL ELEMENTS IN THE GROUNDWATER OF SINOS RIVER BASIN, RS. The Sinos River Basin comprises 32 municipalities in the metropolitan region of Porto Alegre, at Rio Grande do Sul State, all of them showing an accentuated urban/ industrial growth with environmental impacts evidenced by disasters in surface water resources, however poorly described in regard to the groundwater. The hydrogeochemical analysis of aquifers in the basin was based on samples from 37 wells, bearing consistent stratigraphic profiles, and 2 springs, which were analyzed through an ICP-MS equipment for 70 elements. Throughout the SPSS software, the data collection was processed for factorial principal component and clusters analysis, allowing the identification of outliers. Five main groups were identified, two of those in porous aquifer with shales (clusters 1 and 4), two with mixed water with evidences of rising groundwater from underlying aquifers (clusters 3 and 6) and one in fractured aquifer (cluster 2). Among the outliers, emphasis should be given to the arsenic with maximal concentration around 43.8 ppb and showing close association with boron (920.0 ppb) and sulfur (195.0 ppb), which origin is considered to be geogenic. On the other hand, lead concentrations of 34.0 ppb in close association with copper (365.0 ppb) may reveal anthropogenic contamination events. Heavy metals such as chrome, nickel, cadmium and mercury bear concentrations very close to or below the detection limit. The results show that distinct aquifers occasionally reveal groundwater anomalous compositions, which should be monitored and detailed, ensuring more assertive and safe drinking water distribution.

**Keywords:** hydrogeochemistry, contamination, cluster, ICP-MS.

## 1 Introdução

A caracterização das águas subterrâneas na Bacia do Rio dos Sinos é escassa quando comparada a das águas superficiais, muito embora o cadastro contido na base SIAGAS- Sistema de Informações de Águas Subterrâneas da CPRM - Serviço Geológico do Brasil (SIAGAS, 2010) demonstre a importância deste recurso para a região, com cerca de 280 poços cadastrados. Destes, cerca de 65% são utilizados para abastecimento público, 20% para uso industrial e o restante no uso múltiplo, dessedentação animal, irrigação e lazer (Plano Sinos, 2011).

O atual estado de degradação da bacia é evidenciado por desastres ambientais, como a mortandade de 85 toneladas de peixes em 2006 e outros eventos de menor impacto, os quais estão associados à intensa urbanização no entorno dos cursos d'água e presença de polos industriais metalúrgicos, galvanoplásticos e de curtimento de couro. Os desastres comumente ocorrem em períodos de estiagem, quando o nível das águas dos rios está baixo e há incremento na concentração de cargas orgânicas e demais contaminantes.

A importância desta bacia para a comunidade é ressaltada pela presença do primeiro comitê de bacia hidrográfica do Brasil, intitulado de Comitês Sinos (COMITESINOS, 2011) e na criação do Pró-Sinos - Consórcio Público de Saneamento Básico da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, os quais, associados à FEPAM- Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler, constituem as principais bases de conhecimento, controle e monitoramento da bacia.

A utilização de dados secundários no reconhecimento hidrogeoquímico das águas subterrâneas é limitada à base pré-existente, que de forma abrangente possibilita a verificação dos principais parâmetros químicos e hidrodinâmicos, porém distribuídos ao longo de décadas, sem planos de monitoramento ativos e validação dos dados. Este trabalho apresenta a caracterização dos aquíferos situados na Bacia do Rio dos Sinos, embasado em plano de coleta em poços selecionados e análise química por ICP-MS, com enfoque em metais pesados e elementos-traço, que possibilitam a identificação de potenciais contaminantes e discretização preliminar das suas fontes.

## 2 Área, materiais e métodos

### 2.1 Área de estudo

A Bacia do Rio dos Sinos situa-se na porção

leste do Estado do Rio Grande do Sul, composta pelo curso principal que percorre por cerca de 190 km desde a região da nascente situada no Município de Caraá, até a parte inferior, denominada de Terras Baixas, onde estão os maiores aglomerados urbanos, como Canoas, Novo Hamburgo e São Leopoldo. A área total da bacia é de 3.820 km<sup>2</sup> e engloba 32 municípios, onde habitam 1.346.151 habitantes (Plano Sinos, 2011).

### 2.2 Caracterização geológica e hidrogeológica

A área está inserida na Bacia do Paraná, conformada pela sequência vulcano-sedimentar originada em contexto Gondwânico, que abrange, além do Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina. Os extensos pacotes sedimentares distribuídos ao longo de 1,5 milhão de km<sup>2</sup> são recobertos pela pilha vulcânica associada ao processo de rompimento continental, as quais somadas perfazem registro estratigráfico de aproximadamente 7.000 m de espessura (Milani *et al.*, 2007).

Com base no Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul (CPRM, 2006a), as nascentes do Rio dos Sinos se desenvolvem nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, representada por litotipos basálticos a riolíticos das fácies Gramado e Caxias, com menor expressão da fácies Várzea do Cedro. O sistema de fraturas NE e NW, além das fortes disjunções tabulares em topo de derrame, permite a percolação da água e geração de aquífero com enorme importância na exploração de água subterrânea. Denominada de Unidade Hidrogeológica Serra Geral no Mapa dos Sistemas Aquíferos do Projeto Plano Diretor de Mineração da Região Metropolitana de Porto Alegre- PDM (CPRM, 2006b), constitui aquífero com expressiva heterogeneidade e anisotropia, o que dificulta o modelamento físico-químico e de fluxo (Nanni, 2008), com predomínio de águas bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas, tendo o Fe e Mn como elementos distribuídos em elevadas concentrações.

Na porção mediana da Bacia dos Sinos, conformada pelo escarpamento do relevo, estão distribuídos arenitos da Formação Botucatu, oriundos do *paleoerg* limitado no topo da seção por feições de interação com as rochas efusivas, portanto, depósitos de dunas ainda ativos durante os eventos vulcânicos (Scherer *et al.*, 2007). Esse contexto delimita duas unidades hidrogeológicas: (I) São Bento, relacionada à porção confinada com forte controle estrutural dado pelas rochas efusivas, o que corrobora com a excelente qualidade de suas águas, com STD da ordem de 300 mg/L e vulnerabilidade baixa a negligenciável; (II) Botucatu, que compõe

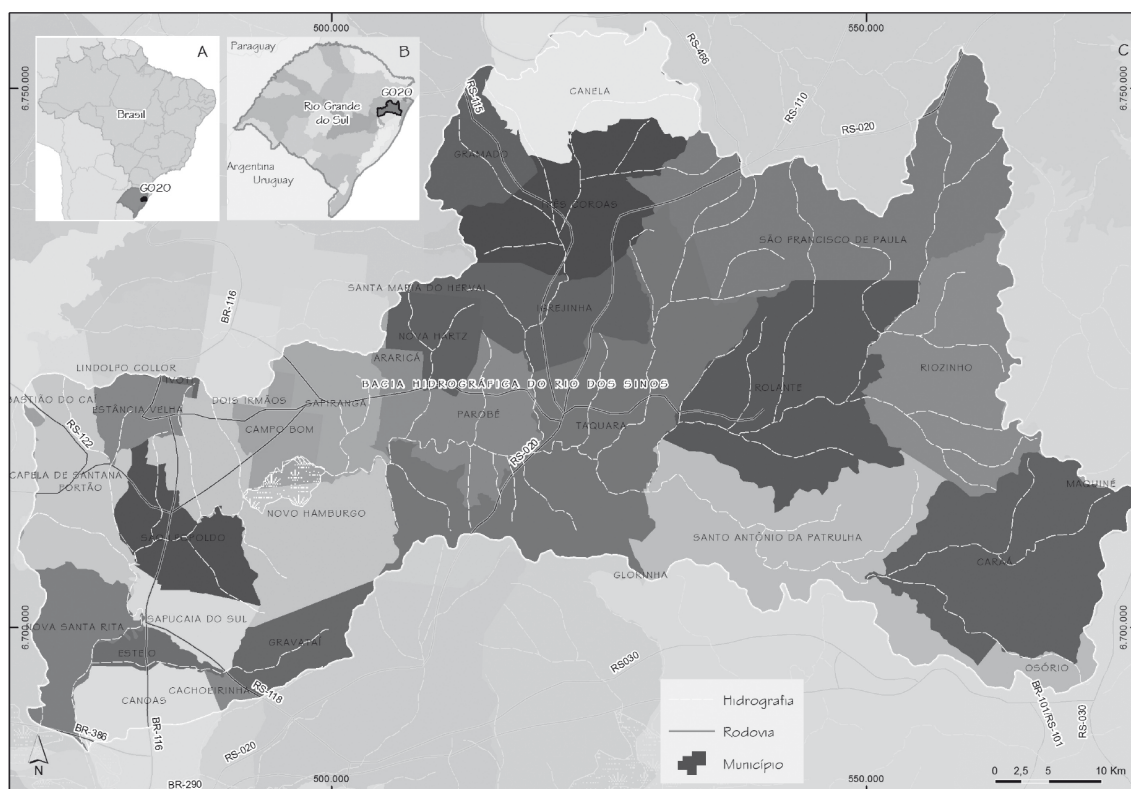


Figura 1. Localização da área estudada. A) Brasil com destaque do Estado do Rio Grande do Sul; B) Bacia do Rio dos Sinos no Estado; C) Detalhe da bacia.

Figure 1. Location of the study area. A) Brazil highlighting of the Rio Grande do Sul State; B) Sinos River Basin in the State; C) Basin detail.

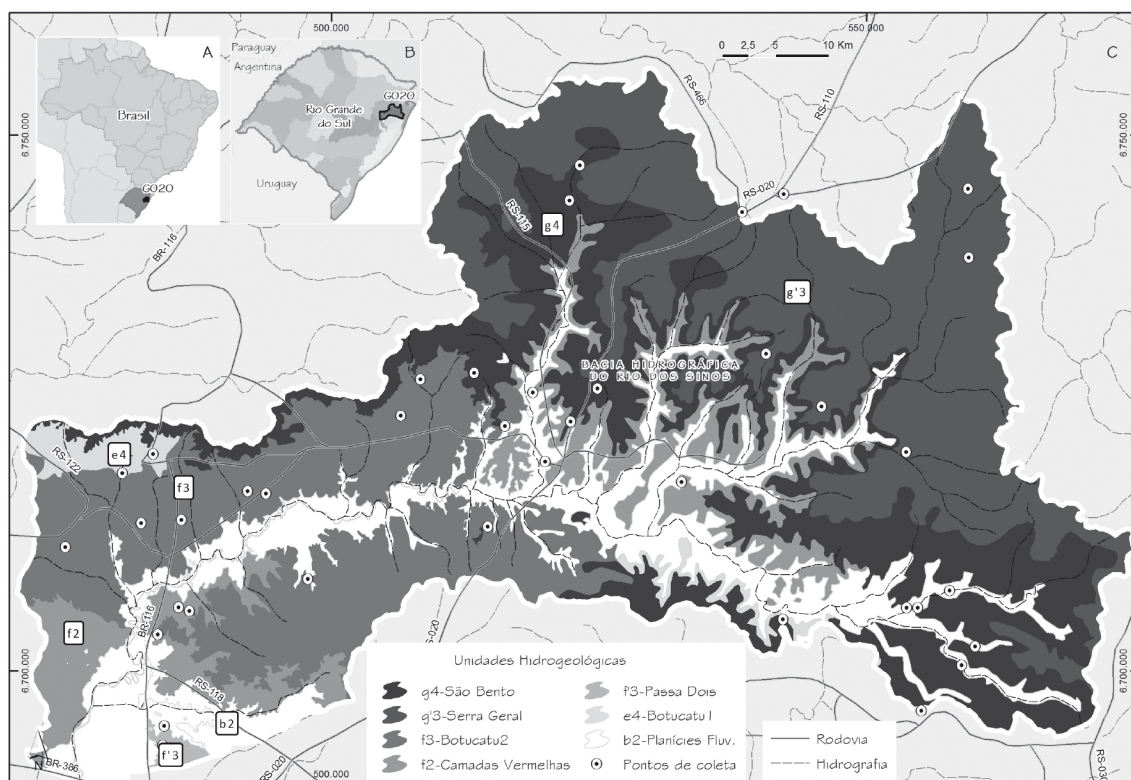


Figura 2. Mapa Hidrogeológico da área estudada. A) Brasil com destaque do Estado do Rio Grande do Sul; B) Bacia do Rio dos Sinos no Estado; C) Detalhe das unidades hidrogeológicas. Modificado de CPRM (2006b).

Figure 2. Hydrogeological map of the study area. A) Brazil highlighting of the Rio Grande do Sul State; B) Sinos River Basin in the State; C) Hydrogeological units detail. Modified of CPRM (2006b).



a porção aflorante desses arenitos, porém com distintas situações dadas pelo controle estrutural por falhamentos gravitacionais (junto à escarpa) e porção mais homogênea com o distanciamento desta. Estão inseridos nesta unidade os arenitos predominantemente eólicos, finos e de menor porosidade da Formação Piramboia (Caetano-Chang & Tai, 2003).

A Formação Rio do Rasto compreende a unidade basal da Bacia dos Sinos, cujo desenvolvimento está associado ao ambiente de águas paráticas, portanto com sedimentação de grãos essencialmente finos, com formação de arenitos, siltitos e argilitos (Warren *et al.*, 2008). Constitui a Unidade Hidrogeológica Camadas Vermelhas, classificada como aquitardo que é utilizada como fonte de exploração devido à ausência de outras alternativas na região. Além das baixas vazões produzidas, a qualidade da água sofre grande influência negativa dada pelos argilitos. Proposições quanto à mistura de águas deste aquífero com os sobrepostos, principalmente da Unidade Serra Geral, são aventadas devido à presença de composições anômalas em águas explotadas em rochas basálticas, como elevados teores de flúor e enxofre, elementos típicos de depósitos sedimentares depositados em ambientes de águas calmas (Bittencourt *et al.*, 2003; Marimon, 2006).

Depósitos recentes aluviais e coluviais estão distribuídos ao longo dos cursos d'água e no entorno dos mesmos, compostos por sedimentos quartzo-arenosos de granulometria heterogênea e areias finas intercaladas com material silto-argiloso correspondente às planícies de inundação. Constituem a Unidade Hidrogeológica Planícies fluviolacustres e subatuais, de importância relativamente inexpressiva, devido à baixa permeabilidade e com águas explotadas de composições com elevadas concentrações de Fe, Mn e S. A espessura reduzida desses pacotes permite a utilização dos aquíferos sotopostos.

### 2.3 Materiais e métodos

A base cadastral da pesquisa foi obtida junto à empresa HidroGeo Perfurações, que permitiu acesso ao banco de dados organizados em plataforma digital e possibilitou a identificação de 228 poços inseridos nos municípios da Bacia dos Sinos. Com intuito de complementar a distribuição dos poços, se utilizou o cadastro SIAGAS-CPRM.

A etapa de seleção dos poços possibilitou o refinamento dos dados com base na exclusão daqueles com análises químicas incompletas e/ou com valores acima de 10% para o cálculo de ba-

lanço iônico. Os demais poços não estão inseridos na pesquisa por fazerem parte dos municípios da Bacia dos Sinos, porém além dos limites desta, bem como aqueles onde não foi permitida a coleta. Dessa forma, o estudo contempla a análise da bacia com 37 poços distribuídos ao longo de toda área, a maior parte com descrição dos perfis estratigráficos, informação essencial para a compreensão hidrogeoquímica. A fim de complementar a pesquisa, coletou-se duas amostras de água superficial em nascentes, as quais seguiram as mesmas análises das demais.

Alíquotas de 1 L de água foram obtidas conforme a Norma CETESB nº 6410 (CETESB, 1988). As amostras foram estocadas em frascos de polietileno, acidificadas a pH < 2 com ácido nítrico ultrapuro para traços. Após, filtradas com membrana Millipore 0,45 µm e acondicionadas em frascos de vidro de 50 mL para envio ao laboratório AcmeLabs sediado em Vancouver (Canadá), para análise química por ICP-MS de um conjunto de 70 elementos, incluindo metais pesados e traços, com limites de detecção conforme quadro 1. Os parâmetros pH, condutividade elétrica e temperatura foram aferidos durante as coletas. A acidificação realizada anteriormente à filtragem permite analisar o teor potencial de cada elemento no meio físico, independente de este se encontrar adsorvido em argilominerais ou dissolvido na água, o que possibilita obter análise de Metais Totais.

Para a análise estatística contou-se com apoio do Núcleo de Assessoria Estatística- NAE/UFRGS. Os resultados analíticos foram comparados por Análise Fatorial de Componentes Principais com o *software* SPSS e aplicação do método *Ward Linkage* (Anderberg, 1973), no qual se inseriu o conjunto de dados acima do limite de detecção (LD) do método ICP-MS, além de pH e condutividade elétrica. Valores abaixo do LD em elementos essenciais no âmbito de caracterização hidrogeoquímica foram modificados para concentrações iguais ao LD/2, admitindo que valores nulos são improváveis, principalmente quando comprovada a existência do elemento no conjunto amostral em poços com características semelhantes. Esta metodologia permite a maximização das diferenças entre um grande número de variáveis e possibilita agregar em agrupamentos (*clusters*), além de ressaltar valores discrepantes dos demais (*outliers*), que podem representar condições de contaminação.

## 3 Resultados

Os dados disponibilizados para águas subterâneas comumente estão na sua forma bruta, com



Quadro 1. Limites de detecção para os elementos químicos analisados por ICP-MS.

Frame 1. Detection limits for chemical elements analyzed by ICP-MS.

<b>Ag</b> ppb 0,05	<b>Al</b> ppb 1	<b>As</b> ppb 0,5	<b>Au</b> ppb 0,05	<b>B</b> ppb 5	<b>Ba</b> ppb 0,05	<b>Be</b> ppb 0,05	<b>Bi</b> ppb 0,05	<b>Br</b> ppb 5	<b>Ca</b> ppm 0,05
<b>Cd</b> ppb 0,05	<b>Ce</b> ppb 0,01	<b>Cl</b> ppm 1	<b>Co</b> ppb 0,02	<b>Cr</b> ppb 0,5	<b>Cs</b> ppb 0,01	<b>Cu</b> ppb 0,1	<b>Dy</b> ppb 0,01	<b>Er</b> ppb 0,01	<b>Eu</b> ppb 0,01
<b>Fe</b> ppb 10	<b>Ga</b> ppb 0,05	<b>Gd</b> ppb 0,01	<b>Ge</b> ppb 0,05	<b>Hf</b> ppb 0,02	<b>Hg</b> ppb 0,1	<b>Ho</b> ppb 0,01	<b>In</b> ppb 0,01	<b>K</b> ppm 0,05	<b>La</b> ppb 0,01
<b>Li</b> ppb 0,1	<b>Lu</b> ppb 0,01	<b>Mg</b> ppm 0,05	<b>Mn</b> ppb 0,05	<b>Mo</b> ppb 0,1	<b>Na</b> ppb 50	<b>Nb</b> ppb 0,01	<b>Nd</b> ppb 0,01	<b>Ni</b> ppb 0,2	<b>P</b> ppb 10
<b>Pb</b> ppb 0,1	<b>Pd</b> ppb 0,2	<b>Pr</b> ppb 0,01	<b>Pt</b> ppb 0,01	<b>Rb</b> ppb 0,01	<b>Re</b> ppb 0,01	<b>Rh</b> ppb 0,01	<b>Ru</b> ppb 0,05	<b>S</b> ppm 1	<b>Sb</b> ppb 0,05
<b>Sc</b> ppb 1	<b>Se</b> ppb 0,5	<b>Si</b> ppb 40	<b>Sm</b> ppb 0,02	<b>Sn</b> ppb 0,05	<b>Sr</b> ppb 0,01	<b>Ta</b> ppb 0,02	<b>Tb</b> ppb 0,01	<b>Te</b> ppb 0,05	<b>Th</b> ppb 0,05
<b>Ti</b> ppb 10	<b>Tl</b> ppb 0,01	<b>Tm</b> ppb 0,01	<b>U</b> ppb 0,02	<b>V</b> ppb 0,2	<b>W</b> ppb 0,02	<b>Y</b> ppb 0,01	<b>Yb</b> ppb 0,01	<b>Zn</b> ppb 0,5	<b>Zr</b> ppb 0,02

ausência de validação e de monitoramentos atualizados, o que agrega maior dificuldade na proposição de pesquisas e monitoramento da qualidade das águas subterrâneas. Cerca de 12% dos poços vistoriados durante os levantamentos de campo encontram-se inativos, em parte pela composição imprópria ao uso (dureza e pH elevados) e por ausência de manutenção (queima da bomba ou abandono).

Os pontos de coleta e a compilação dos parâmetros básicos extraída dos boletins dos poços tubulares selecionados para a presente pesquisa estão apresentados na tabela 1.

Na tabela 2 estão apresentados os parâmetros pH, condutividade elétrica e os 35 elementos químicos com predominância de valores acima dos limites de detecção. Dentre os elementos suprimidos do tratamento estatístico, ressaltam-se o Cd e Hg, o primeiro, em razão de que todos resultados situarem-se abaixo do LD, enquanto o segundo, apenas uma amostra registra valores acima do LD.

A inserção desses dados no modelamento estatístico permitiu identificar que As, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, P, Pb, Sn, Sr, U, V, W e Zn constituem *outliers*, o que pode explicar a baixa correlação desses elementos no conjunto amostral e, principalmente, ressaltar contaminantes pontuais ao longo da área estudada. A correlação entre os demais elementos resultou em 5 fatores, os quais, através da interação e utilização do método *Ward Linkage*, definiu 6 *clusters* (Fig. 3).

A interpretação realizada a partir da formação dos *clusters* e perfis estratigráficos permite inferir que cada *cluster* representa um conjunto com tendências homogêneas, portanto, os *outliers* verificados e descritos na sequência são relativos a cada conjunto, independente se comuns às demais amostras.

### 3.1 Cluster 1

Corresponde a poços concentrados no baixo curso do rio, nos municípios de Canoas, Novo Hamburgo, São Leopoldo e Campo Bom, onde predominam perfis estratigráficos compostos por arenitos argilosos a conglomeráticos, por vezes com folhelhos na porção basal e siltitos na porção mediana. A presença de folhelhos na base do perfil aparenta ser determinante no distanciamento composicional dos poços CAN-03 e NH-01 dos demais componentes do *cluster*, evidenciado pelo dendrograma. Entretanto, se evidenciam elevados teores para Cu e Pb, ambos no poço SL-08 (Fig. 5).

### 3.2 Cluster 2

Concentrado no alto curso do rio, exclusivamente em poços de perfis basálticos no Município de Caraá e em nascente situada próxima ao contato entre o arenito da Formação Botucatu e extrusivas da Formação Serra Geral. Dentro do conjunto,

Tabela 1. Pontos de coleta com características básicas dos poços tubulares e nascentes (ND: Não Disponível; NA: Não se Aplica; Datum WGS 84).

Table 1. Collect points with basic characteristics of wells and springs (ND: Not Available; NA: Not applicable; Datum WGS 84).

Identificação	Sigla	UTM E	UTM S	Prof. (m)	NE (m)	ND (m)	Vazão (m <sup>3</sup> /h)
Araricá 2	AR-02	506.477	6.723.790	220,00	18,40	87,00	5,62
Campo Bom 1	CB-01	492.231	6.716.765	186,00	54,00	89,20	4,73
Campo Bom 2	CB-02	493.860	6.716.480	100,00	19,90	70,75	2,50
Canela 2	CL-02	523.226	6.747.168	150,00	35,73	57,22	36,00
Canela 3	CL-03	522.258	6.743.878	120,00	38,93	88,80	1,73
Canoas 3	CAN-03	497.758	6.681.778	130,00	27,45	47,09	5,14
Canoas 50	CAN-50	484.247	6.693.028	121,00	19,00	61,00	4,00
Caraá 6938	CR-6938	553.732	6.705.873	72,00	6,63	43,82	ND
Caraá 6930	CR-6930	558.887	6.700.528	140,00	25,04	64,83	ND
Caraá 6941	CR-6941	560.136	6.702.253	84,00	2,85	28,19	37,86
Caraá 6936	CR-6936	557.772	6.707.472	156,00	0,00	65,00	29,3
Estância Velha 17441	EV-17441	483.336	6.720.235	110,00	1,05	53,00	ND
Estância Velha 12501	EV-12501	480.481	6.718.429	90,00	27,96	63,39	1,8
FLONA	FL	559.465	6.744.961	ND	ND	ND	ND
Fundação Zoobotânica	FZB	483.399	6.703.956	ND	ND	ND	ND
Igrejinha 11	IG-11	518.831	6.725.973	100,00	4,70	18,55	10,00
Nova Hartz 1	NHZ-01	508.300	6.727.200	138,00	8,70	112,10	7,00
Nova Hartz 4	NHZ-04	513.344	6.727.781	250,00	126,00	128,50	2,85
Novo Hamburgo 1	NH-01	497.797	6.708.544	120,00	4,11	78,98	5,30
Novo Hamburgo 7	NH-07	486.000	6.714.064	150,00	24,80	104,95	5,00
Parobé 1	PA-01	514.598	6.713.457	200,00	18,20	76,40	2,27
Parobé 3	PA-03	516.222	6.722.848	150,00	42,00	91,00	8,00
Portão 2	PO-02	475.134	6.711.552	126,00	15,68	29,60	4,30
Rio em Caraá	RCA	553.967	6.705.928	NA	NA	NA	NA
Riozinho 7375	RI-7371	552.258	6.721.084	ND	ND	ND	ND
Rolante 7388	RO-7388	532.711	6.717.613	91,00	4,20	18,60	7,00
Rolante 7392	RO-7392	545.810	6.724.665	150,00	7,20	118,40	2,30
Rolante 7394	RO-7394	540.617	6.729.569	150,00	ND	ND	ND
São Franc. de Paula 3	SF-03	542.276	6.744.474	200,00	46,60	49,40	6,20
São Franc. de Paula 6987	SF-6987	559.546	6.738.570	30,00	6,00	24,00	1,22
São Franc. de Paula 7003	SF-7003	538.371	6.742.803	54,00	ND	ND	ND
São Leopoldo 1	SL-01	485.719	6.705.919	150,00	43,20	132,00	2,22
São Leopoldo 8	SL-08	482.230	6.713.771	200,00	44,60	135,05	2,00
São Leopoldo 13	SL-13	486.724	6.705.577	202,00	19,50	192,00	0,75
Sto. Ant. da Patrulha 3	SAP-03	555.117	6.696.269	200,00	104,00	119,30	4,09
Nascente Santo Antônio da Patrulha	SAPN	542.185	6.704.955	NA	NA	NA	NA
Taquara 3	TAQ-03	524.874	6.726.324	300,00	187,30	217,00	5,14
Taquara 9	TAQ-09	519.967	6.719.613	220,00	1,00	30,16	4,80
Taquara 14	TAQ-14	522.373	6.723.230	90,00	31,00	61,00	7,20

Tabela 2. Resultados analíticos para parâmetros físico-químicos e por ICP-MS (simbologia “<” quando inferior ao LD).  
 Table 2. Analytical results for physicochemical parameters and by ICP-MS (symbols “<” when less than DL).

Amostra	pH	Cond. mS/cm <sup>2</sup>	Al ppb	As ppb	B ppb	Ba ppb	Br ppb	Cd ppm	Ce ppb	Cl ppm	Co ppb	Cr ppb	Cs ppb	Cu ppb	Fe ppb	Ga ppb	Ge ppb	K ppm	Li ppb
6938	7,11	0,41	2,00	0,70	11,00	42,17	62,00	34,38	<0,01	5,00	<0,02	2,00	<0,01	2,10	<10	0,92	0,16	0,48	10,70
6930	7,00	0,42	2,00	<0,5	16,00	0,59	60,00	34,08	<0,01	6,00	0,04	0,70	0,01	0,60	<10	0,39	0,10	0,26	5,00
6941	6,78	0,29	3,00	<0,5	10,00	0,36	21,00	20,01	<0,01	3,00	<0,02	<0,5	<0,01	2,50	<10	0,25	0,06	0,10	3,80
6936	7,55	0,58	6,00	<0,5	38,00	25,31	38,00	38,30	<0,01	12,00	0,03	2,10	0,02	1,10	<10	0,17	0,19	0,46	10,10
RCA	7,68	0,12	36,00	<0,5	9,00	10,68	26,00	4,24	0,21	1,00	0,23	<0,5	<0,01	1,20	147,00	0,57	<0,05	0,88	0,50
CAN-03	7,10	0,34	5,00	1,80	28,00	161,31	21,00	17,56	0,01	<1	0,05	0,70	0,03	0,60	14,00	0,44	0,14	2,01	11,20
CAN-50	8,50	0,67	13,00	<0,5	219,00	90,15	34,00	3,39	0,02	5,00	0,12	<0,5	0,13	0,60	16,00	0,40	0,88	0,93	92,90
SAP-03	7,50	0,52	3,00	0,70	38,00	37,44	104,00	25,87	<0,01	18,00	0,04	<0,5	0,03	0,70	13,00	0,34	0,44	0,49	24,80
SPA-09	6,60	0,30	24,00	<0,5	16,00	2,06	37,00	19,68	0,10	<1	0,08	2,20	<0,01	7,40	19,00	0,32	<0,05	0,25	1,10
NH-01	7,00	0,35	<1	1,70	28,00	133,95	19,00	16,93	<0,01	<1	0,03	2,70	0,02	0,20	<10	0,17	0,09	3,67	6,50
NH-07	6,00	0,14	2,00	<0,5	12,00	139,40	5,00	2,34	<0,01	2,00	0,19	0,80	0,32	2,30	<10	0,35	<0,05	4,26	3,00
TAQ-03	7,30	0,41	3,00	<0,5	21,00	12,80	28,00	37,99	<0,01	<1	0,02	9,50	<0,01	0,70	32,00	0,27	0,13	0,18	3,50
TAQ-09	9,50	1,54	13,00	0,90	635,00	7,29	71,00	33,10	0,02	21,00	0,08	<0,5	0,01	3,90	30,00	0,66	0,70	0,59	110,80
TAQ-14	7,10	0,44	3,00	<0,5	19,00	1,72	43,00	37,24	<0,01	1,00	0,02	2,20	<0,01	1,30	17,00	0,14	<0,05	0,26	2,40
SL-01	8,60	1,13	18,00	8,40	763,00	27,76	61,00	2,04	0,05	8,00	0,15	<0,5	<0,01	1,40	37,00	0,23	0,25	0,83	79,60
SL-13	8,50	0,75	31,00	43,80	920,00	35,04	38,00	2,97	0,09	3,00	0,19	1,20	<0,01	1,30	46,00	0,15	0,31	1,08	45,80
SF-03	7,40	0,37	2,00	0,50	35,00	0,56	203,00	33,21	0,01	<1	<0,02	<0,5	0,05	2,00	33,00	0,07	0,16	1,54	9,70
IG-11	7,30	0,38	4,00	0,80	18,00	9,52	57,00	31,20	0,01	3,00	0,05	3,00	<0,01	0,90	16,00	0,06	0,12	0,78	2,80
AR-02	9,20	0,49	37,00	1,20	257,00	36,90	24,00	9,45	0,04	1,00	0,13	2,30	<0,01	1,10	12,00	0,81	1,04	0,82	27,50
CL-02	7,80	0,44	19,00	<0,5	49,00	0,95	44,00	47,02	0,07	<1	0,09	<0,5	0,02	0,90	271,00	0,07	0,18	0,17	11,30
CL-03	7,10	0,34	<1	<0,5	18,00	0,31	58,00	26,49	<0,01	2,00	<0,02	1,50	<0,01	1,00	308,00	<0,05	<0,05	0,33	2,40
PA-01	7,10	1,65,70	4,00	<0,5	9,00	5,99	35,00	14,92	<0,01	<1	0,10	10,00	<0,01	1,40	23,00	0,05	<0,05	1,18	0,30
PA-03	7,50	0,54	<1	<0,5	11,00	21,73	50,00	56,40	<0,01	3,00	<0,02	4,10	<0,01	1,60	39,00	<0,05	0,29	0,65	4,00
CB-01	6,80	0,13	2,00	<0,5	9,00	80,01	11,00	5,42	<0,01	<1	<0,02	0,80	0,08	1,00	<10	<0,05	0,08	4,39	1,90
CB-02	6,80	0,25	3,00	<0,5	10,00	353,66	14,00	18,38	0,01	<1	0,02	0,80	0,01	6,90	<10	<0,05	0,06	5,38	3,30
NHZ-04	8,20	0,46	4,00	1,20	59,00	20,20	18,00	46,38	0,01	1,00	<0,02	5,10	0,01	0,90	<10	<0,05	0,44	0,42	10,10
FL	8,10	0,25	3,00	1,90	83,00	0,22	13,00	11,70	<0,01	<1	<0,02	<0,5	0,04	1,80	57,00	0,10	0,15	0,18	13,00
7388	6,90	0,30	3,00	0,80	7,00	42,61	31,00	16,43	<0,01	3,00	<0,02	3,00	<0,01	0,40	<10	<0,05	0,19	0,51	2,60
PO-02	6,60	0,27	3,00	0,70	9,00	31,59	49,00	15,54	0,02	6,00	0,03	1,00	0,03	0,80	<10	<0,05	0,06	1,87	2,30
NHZ-01	7,20	0,34	6,00	2,40	12,00	131,27	35,00	29,55	0,06	6,00	<0,02	1,20	<0,01	1,70	112,00	<0,05	0,11	2,55	5,20
SF-7003	6,60	0,22	2,00	0,60	9,00	0,35	14,00	13,60	<0,01	<1	<0,02	<0,5	0,03	0,70	<10	<0,05	0,10	0,72	2,90
7394	7,20	0,23	2,00	<0,5	6,00	0,12	19,00	15,71	<0,01	<1	<0,02	8,60	0,01	1,30	26,00	<0,05	<0,05	0,36	0,30
7392	7,20	0,28	8,00	<0,5	6,00	0,31	43,00	24,62	0,02	1,00	0,05	<0,5	0,01	1,90	92,00	<0,05	0,16	0,17	5,00
SF-6987	7,40	-	3,00	<0,5	8,00	0,35	74,00	24,29	<0,01	5,00	<0,02	<0,5	0,03	0,40	<10	<0,05	0,15	0,64	6,00
7375	8,00	0,52	5,00	1,00	54,00	18,00	46,00	31,86	<0,01	5,00	<0,02	4,20	0,01	0,50	<10	<0,05	0,26	0,46	13,00
SL-08	6,20	0,14	5,00	<0,5	8,00	158,23	45,00	3,18	<0,01	2,00	0,18	<0,5	0,27	365,00	18,00	<0,05	0,06	6,45	2,30
FZB	9,10	0,64	66,00	4,10	215,00	81,84	27,00	2,11	0,04	3,00	0,02	<0,5	<0,01	1,80	14,00	<0,05	0,28	0,60	23,60
17441	7,10	0,39	5,00	1,30	14,00	82,75	44,00	25,01	0,01	19,00	0,12	2,20	<0,01	0,60	<10	<0,05	0,10	1,48	4,00
12501	8,20	0,44	7,00	1,30	23,00	46,47	29,00	12,12	0,01	2,00	<0,02	5,60	0,10	2,00	46,00	<0,05	0,22	1,66	12,80



Continuação da Tabela 2

Amostra	Mg ppm	Mn ppb	Mo ppb	Na ppb	Ni ppb	P ppb	Pb ppb	Rb ppb	S ppm	Sc ppb	Si ppb	Sn ppb	Sr ppb	U ppb	V ppb	W ppb	Y ppb	Zn ppb
6938	11,59	0,22	0,10	20934,00	<0,2	56,00	0,10	0,37	<1	7,00	28461,00	0,10	85,02	0,30	19,40	<0,02	0,83	8,30
6930	11,89	0,53	0,20	22056,00	0,20	29,00	0,10	0,33	6,00	8,00	32817,00	0,12	49,01	0,11	50,50	<0,02	0,31	3,70
6941	8,83	0,24	<0,1	15618,00	0,20	88,00	0,20	0,25	<1	9,00	34927,00	0,12	22,23	<0,02	38,80	<0,02	0,19	2,50
6936	10,85	0,71	0,80	43265,00	0,30	17,00	0,60	0,80	19,00	7,00	22752,00	0,13	69,21	0,48	57,50	0,09	0,13	9,60
RCA	2,00	12,31	<0,1	5111,00	0,40	11,00	0,20	2,04	<1	3,00	9575,00	0,13	17,39	<0,02	0,50	<0,02	0,64	3,50
CAN-03	6,06	0,76	0,20	29690,00	<0,2	82,00	0,20	2,08	<1	9,00	31073,00	0,11	244,19	2,32	4,80	0,03	0,42	70,10
CAN-50	1,23	3,57	4,20	129409,00	0,80	16,00	0,20	2,59	2,00	3,00	8145,00	0,10	170,94	0,08	<0,2	0,47	0,33	12,00
SAP-03	2,10	0,63	0,50	64966,00	0,20	12,00	0,20	0,91	2,00	4,00	12709,00	0,12	111,09	0,12	7,30	0,14	0,41	44,10
SPA-09	10,66	2,59	<0,1	11723,00	0,60	39,00	0,50	0,35	<1	10,00	34675,00	0,11	36,71	<0,02	32,50	<0,02	0,41	6,50
NH-01	6,91	1,62	4,00	27542,00	<0,2	<10	<0,1	6,68	1,00	7,00	22568,00	<0,05	61,71	0,07	9,40	0,07	<0,01	<0,5
NH-07	0,81	2,40	<0,1	7868,00	1,60	47,00	0,30	16,76	<1	5,00	17649,00	0,08	18,70	0,05	<0,2	<0,02	0,35	223,30
TAQ-03	10,00	1,37	0,10	14937,00	0,20	44,00	0,20	0,26	6,00	11,00	37078,00	0,09	45,48	0,09	32,30	0,02	0,30	330,90
TAQ-09	<0,05	0,83	4,50	239238,00	<0,2	13,00	0,20	0,55	195,00	2,00	7051,00	0,11	787,07	<0,02	<0,2	10,57	0,12	25,30
TAQ-14	17,59	0,92	0,10	11582,00	0,30	32,00	0,10	0,28	<1	10,00	33322,00	0,07	75,61	0,06	37,20	0,14	0,12	8,40
SL-01	0,85	2,11	7,30	223452,00	0,90	42,00	0,30	1,01	24,00	2,00	5708,00	0,11	34,06	6,37	<0,2	0,42	0,09	13,30
SL-13	1,09	3,05	1,70	149353,00	1,00	28,00	0,40	1,72	8,00	2,00	6002,00	0,08	30,43	3,54	323,80	0,14	0,07	55,30
SF-03	6,28	2,62	0,10	18388,00	0,60	121,00	0,30	1,24	<1	8,00	24246,00	0,25	20,69	0,49	10,30	0,03	0,05	23,80
IG-11	12,50	0,81	<0,1	13550,00	0,50	101,00	0,40	0,58	<1	9,00	31486,00	0,14	95,42	0,15	19,00	0,03	0,03	20,20
AR-02	0,80	1,84	3,20	75403,00	0,60	42,00	0,30	0,96	30,00	5,00	16468,00	0,11	62,71	0,24	8,90	2,14	0,10	23,70
CL-02	5,14	58,51	0,20	23501,00	0,30	<10	0,20	0,39	9,00	10,00	32797,00	0,11	41,43	0,02	<0,2	0,08	0,05	3,50
CL-03	13,37	8,60	<0,1	10891,00	0,40	27,00	0,30	0,35	<1	11,00	39932,00	0,09	16,24	0,03	33,60	0,02	0,01	23,80
PA-01	8,12	2,75	<0,1	9690,00	0,60	59,00	0,20	1,55	<1	10,00	36630,00	<0,05	55,63	0,04	22,80	<0,02	0,02	72,70
PA-03	17,45	0,16	<0,1	14589,00	<0,2	21,00	0,30	0,40	<1	11,00	37294,00	0,19	89,01	0,10	21,30	0,02	<0,01	56,80
CB-01	1,48	3,74	<0,1	7372,00	0,30	323,00	0,20	13,51	<1	4,00	24932,00	0,08	27,55	<0,02	0,90	0,03	0,01	476,00
CB-02	7,13	0,81	<0,1	8340,00	2,00	58,00	0,80	13,60	<1	4,00	23313,00	0,06	125,88	0,02	4,70	<0,02	0,02	5631,80
NHZ-04	2,12	0,59	0,20	27424,00	<0,2	<10	0,50	0,78	27,00	3,00	21516,00	0,09	145,51	0,45	11,90	0,10	<0,01	132,80
FL	2,22	5,13	0,10	27718,00	0,20	64,00	0,20	0,33	<1	3,00	21178,00	0,09	3,63	1,02	25,70	0,32	<0,01	85,50
PO-02	7,36	0,55	<0,1	13927,00	<0,2	265,00	0,10	3,56	<1	4,00	29082,00	0,06	83,88	0,26	19,00	<0,02	0,01	1,60
NHZ-01	4,85	9,98	<0,1	15606,00	<0,2	337,00	1,20	2,20	3,00	4,00	23689,00	0,05	100,29	0,08	10,10	0,03	0,04	1,90
SF-7003	3,42	0,59	<0,1	8927,00	<0,2	159,00	<0,1	0,63	<1	3,00	21126,00	0,06	24,05	0,38	14,90	<0,02	<0,01	3,60
7394	7,46	0,32	<0,1	6192,00	<0,2	94,00	<0,1	0,46	<1	4,00	27843,00	0,07	25,17	0,03	31,20	<0,02	<0,01	3,80
7392	7,07	21,78	<0,1	10228,00	<0,2	51,00	0,40	0,33	<1	4,00	31570,00	0,05	11,63	0,03	11,30	<0,02	0,01	350,60
SF-6987	4,50	1,51	<0,1	11309,00	<0,2	132,00	0,20	0,66	<1	3,00	17769,00	0,05	29,41	0,08	7,80	<0,02	<0,01	189,10
7375	6,54	0,32	0,40	45299,00	<0,2	10,00	<0,1	0,82	22,00	2,00	14634,00	<0,05	156,15	4,23	24,80	0,37	<0,01	31,20
SL-08	1,97	6,04	<0,1	5615,00	6,60	47,00	34,00	20,93	<1	2,00	15836,00	3,73	31,60	0,07	0,70	<0,02	0,01	212,40
FZB	1,05	3,85	0,80	115250,00	0,80	65,00	24,80	0,72	5,00	<1	6298,00	0,18	40,02	1,63	38,40	0,35	0,03	32,70
17441	7,72	2,09	<0,1	27634,00	<0,2	83,00	0,20	1,09	3,00	3,00	22271,00	0,20	60,49	0,14	19,70	<0,02	<0,01	8,10
12501	5,64	0,73	<0,1	58853,00	<0,2	30,00	0,50	1,15	<1	2,00	14971,00	0,10	130,46	0,34	42,00	0,03	0,03	23,20

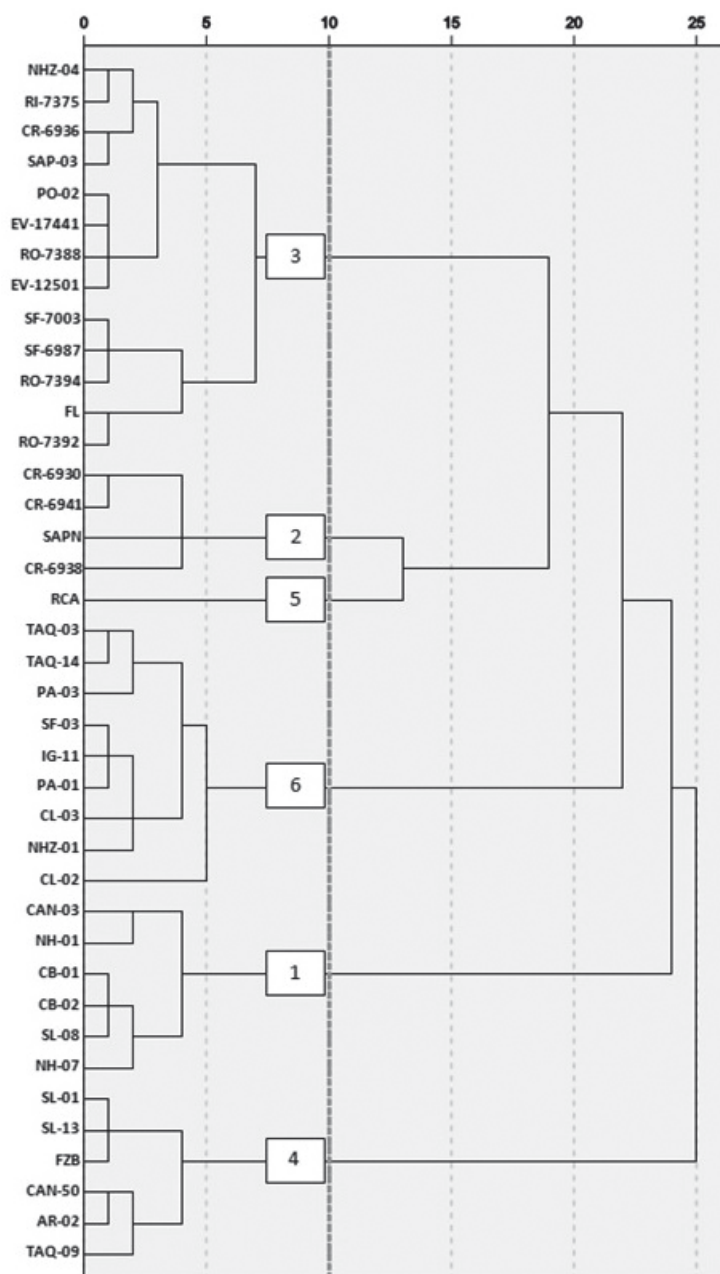


Figura 3. Dendrograma com a combinação dos clusters obtidos por Ward Linkage.

Figure 3. Dendrogram with the combination of clusters obtained by Ward Linkage.

sobressaem Ba e V. A variabilidade do Ba dentro os poços deste cluster se situa entre 42,17 ppb e 0,36 ppb. No entanto, comparado à amostragem de todos os poços estudados, o valor mais elevado situa-se próximo à média (47,49 ppb).

O V assume valores próximos de 50 ppb, que é o limite permitido para consumo humano de acordo com a Resolução CONAMA nº 396/2008 (CONAMA, 2008), nas amostras CR-6941 e SAPN, enquanto na amostra CR-6930 o valor situa-se acima do limite, com 50,5 ppb. A amostra referente à coleta em curso d'água, denominada de RCA, embora se encontre como única no cluster 5, pode ser inserida neste conjunto, visto a proximidade composicional.

### 3.3 Cluster 3

Apresenta ampla distribuição ao longo da bacia, influenciado pelas fácies Caxias e Gramado da Formação Serra Geral na porção leste e nordeste, e pelos arenitos das formações Botucatu e Piramboia, na porção oeste. Embora a ausência de perfis estratigráficos para alguns poços dificulte a discretização, percebe-se a afinidade entre 3 subgrupos na correlação dendrograma/perfil estratigráfico. Não se observam *outliers* ou elementos específicos que caracterizem esse cluster.

Três subgrupos são verificados: (I) poços em perfis predominantemente basálticos, com influência de arenitos na porção basal e/ou provável conexão

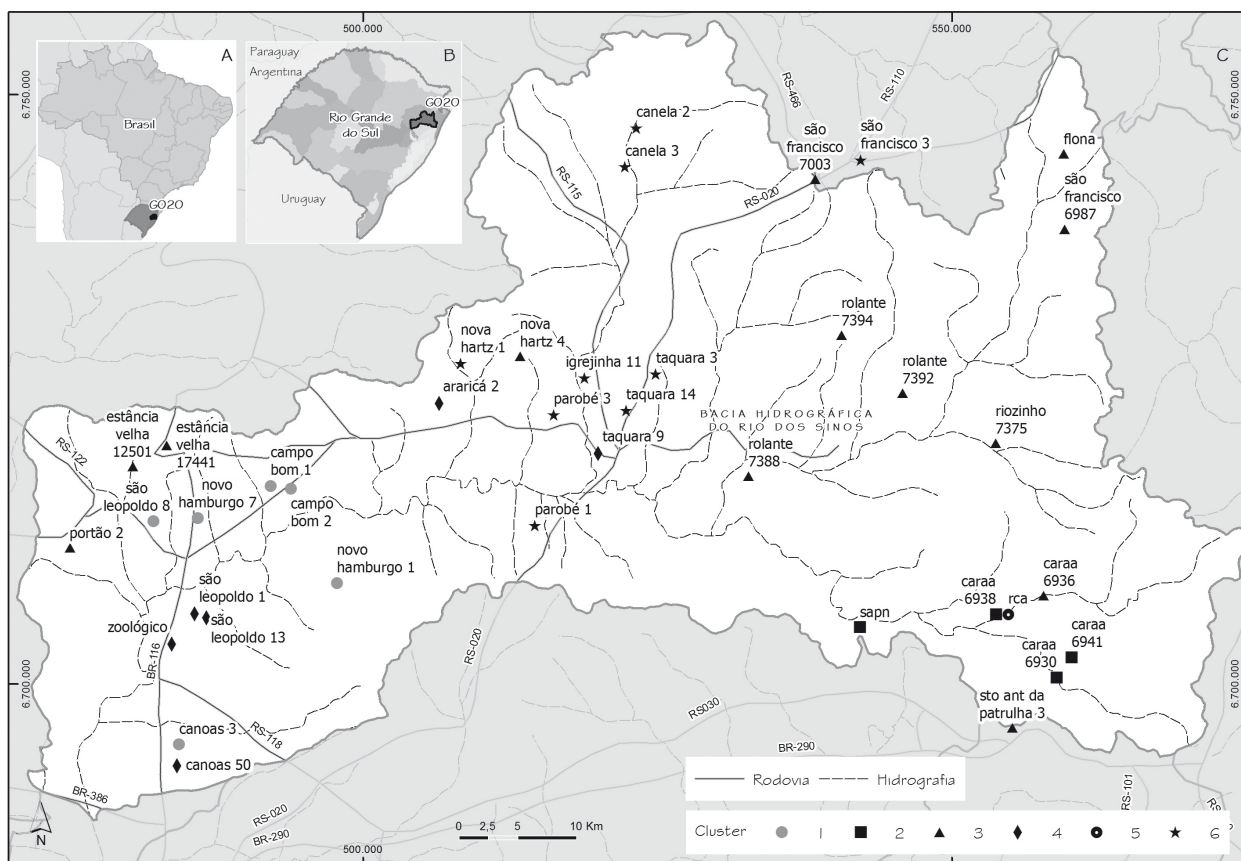


Figura 4. Distribuição dos pontos de coleta por clusters. A) Brasil com destaque do Estado do Rio Grande do Sul; (B) Bacia do Rio dos Sinos no Estado; C) Detalhe da área de estudo.

Figure 4. Distribution of the collect points for clusters. A) Brazil highlighting of the Rio Grande do Sul State; B) Sinos River Basin in the State; C) Study area detail.

por águas ascendentes do aquífero sotoposto, em concordância com Bittencourt *et al.* (2003) e Marimon (2006). Esta correlação é observada tanto em alguns perfis, nos quais se verificam arenitos na porção basal, como também na proximidade deste subgrupo com o grupo “II”, descrito na sequência. Fazem parte os poços NHZ-04, RI-7375, CR-6936 e SAP-03; (II) poços desenvolvidos apenas em arenitos pertencentes as formações Botucatu e/ou Piramboia, como no caso dos poços PO-02, EV-17441, EV-12501 e RO-7388; (III) os poços SF-7003, SF-6987, RO-7394, FL e RO-7392, localizados em situação topograficamente mais elevada, são representantes do Sistema Aquífero Serra Geral.

### 3.4 Cluster 4

Corresponde a poços com grande proximidade aos do Cluster 1 distribuídos principalmente no baixo curso do rio, nos municípios de Canoas, São Leopoldo, Araricá e Taquara. Os perfis estratigráficos apresentam arenitos intercalados com argilitos e/ou folhelhos. A diferenciação química entre os clusters ocorre devido às elevadas concentrações de B no Cluster 4, com valores superiores a 200 ppb nos 5 poços tubulares que o compõe, o

que também explica o distanciamento destes dos demais analisados no estudo, com média de 95,0 ppb para este elemento. Nos poços SL-01 (763,0 ppb de B) e SL-13 (920,0 ppb de B), também se verificam os valores mais elevados para As, de 8,40 ppb e 43,8 ppb, respectivamente. Para o poço TAQ-09 (635,0 ppb de B), registra-se o valor mais elevado para S, de 195,0 ppb, enquanto nos demais poços do estudo nenhum valor ultrapassa 30 ppb.

### 3.5 Cluster 6

Este grupo compreende poços distribuídos em eixo norte-sul na porção central da bacia apresentando situações distintas: (I) perfis basálticos com entradas d’água em arenitos na porção basal (TAQ-03, TAQ-14, PA-01 e CL-02); (II) perfis predominantemente areníticos (PA-03, IG-11 e NHZ-01); e (III) perfis basálticos (SF-03 e CL-03).

A associação decorre, provavelmente, por extenso lineamento evidenciado no vale do Rio Paranhana e ao correspondente fluxo NE-SW dominante na bacia, conforme mapa potenciométrico do Plano Sinos (2011).



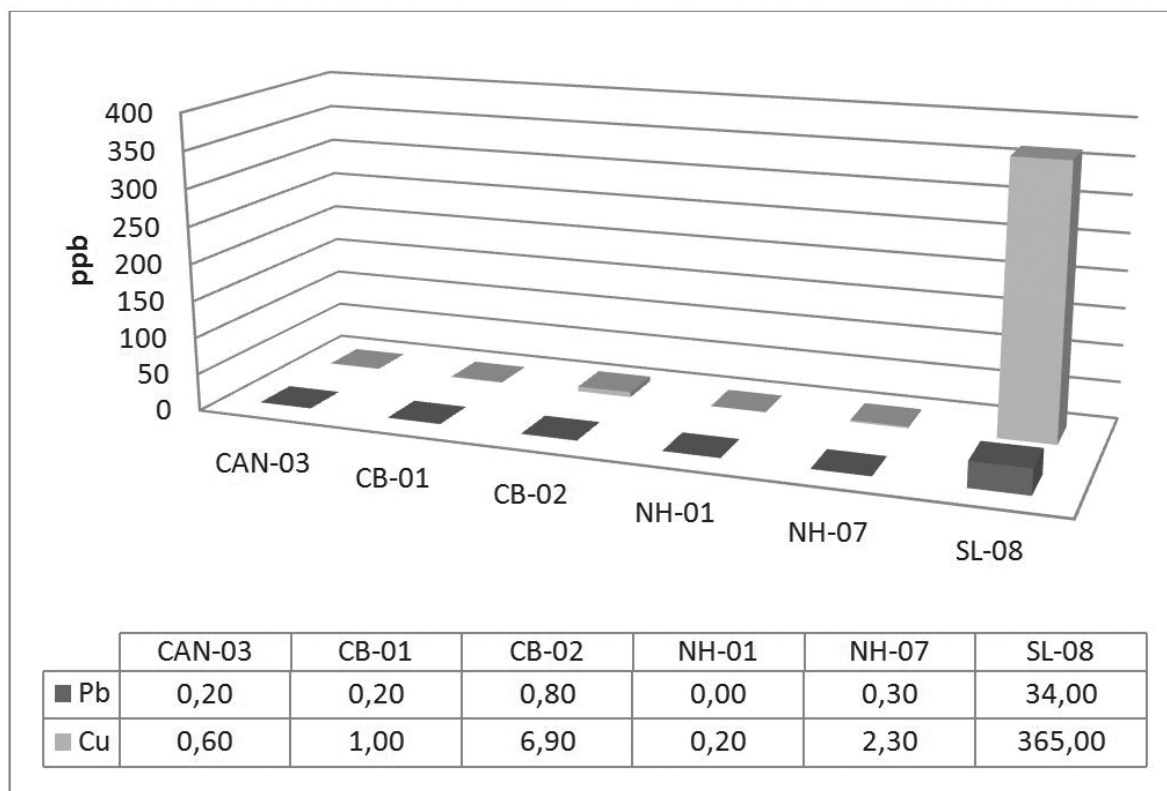


Figura 5. Gráfico colunar comparativo entre pontos de coleta para Pb e Cu.  
Figure 5. Chart columnar comparison between collect points for Pb and Cu.

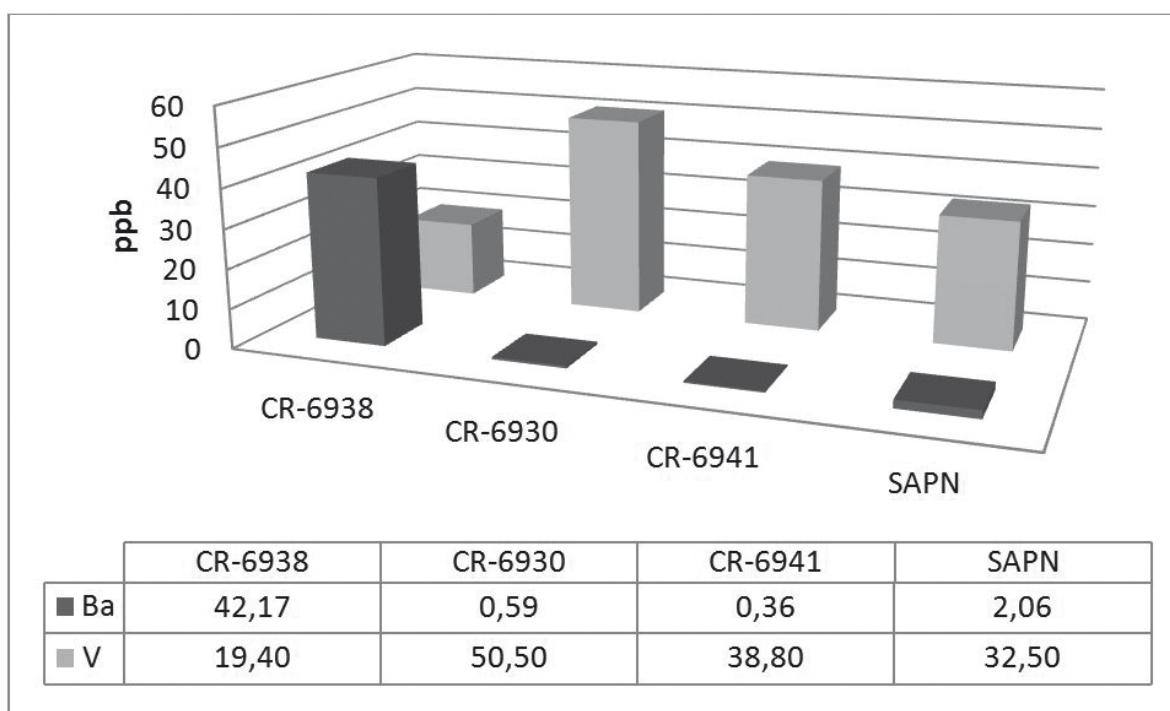


Figura 6. Gráfico colunar comparativo entre pontos de coleta para Ba e V.  
Figure 6. Columnar chart comparison between collect points for Ba and V.

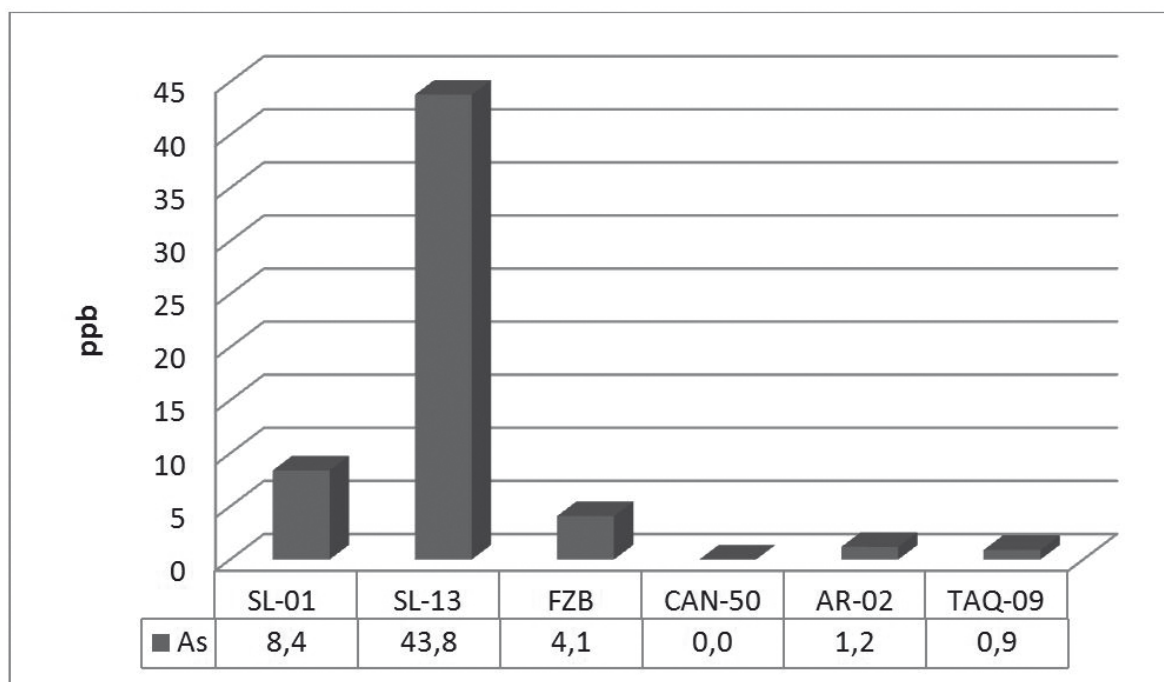


Figura 7. Gráfico colunar comparativo entre pontos de coleta para As.  
 Figure 7. Columnar chart comparison between collect points for As.

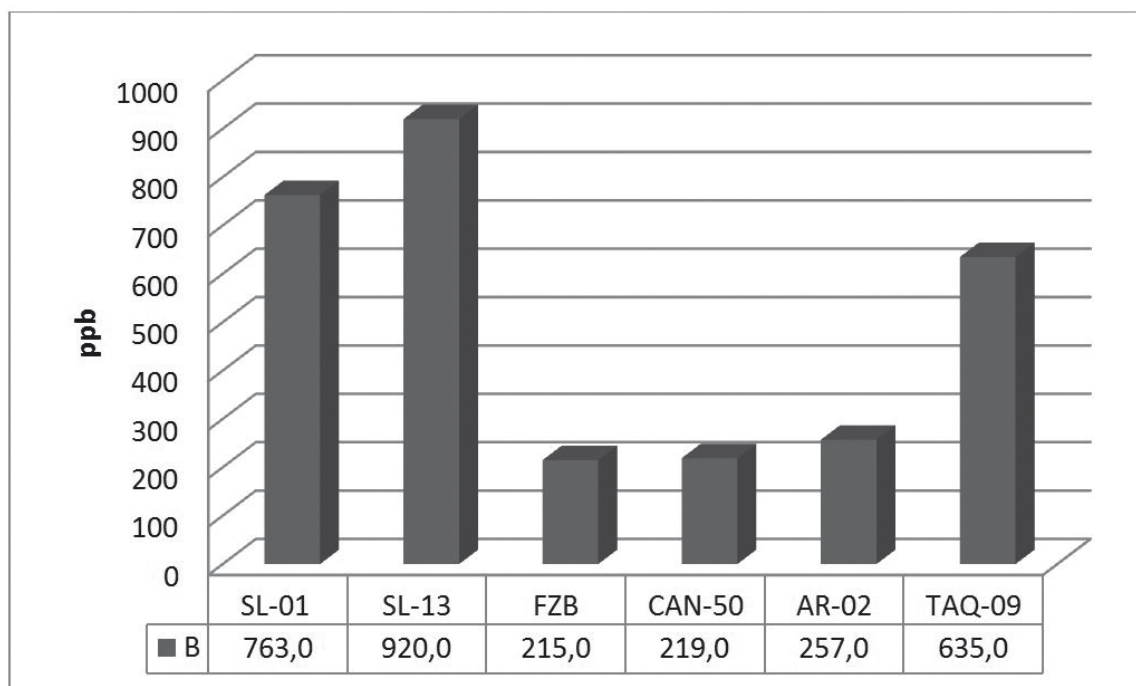


Figura 8. Gráfico colunar comparativo entre pontos de coleta para B.  
 Figure 8. Columnar chart comparison between collect points for B.

#### 4 Discussão dos resultados

A organização do conjunto amostral em *clusters* permite identificar elementos químicos com baixa correlação em cada grupamento. A análise dos 6 *clusters* define a presença de 3 principais contextos hidrogeológicos, formados por aquífero essencialmente poroso (*clusters* 1 e 4), aquífero essencialmente fraturado (*clusters* 2 e 5) e aquífero

misto (*clusters* 3 e 6). Esta segmentação demonstra a variabilidade hidrogeológica da Bacia do Rio dos Sinos, a qual é influenciada diretamente pela presença das escarpas da Formação Serra Geral, com amplas zonas de falhas, superposta aos litotipos sedimentares da Bacia do Paraná, principalmente da Formação Botucatu e Rio do Rasto. Dessa forma, destacam-se os seguintes elementos conforme comportamento hidrogeoquímico nos *clusters*.

#### 4.1 Arsênio/boro

No conjunto amostral verifica-se que as concentrações de As são inferiores a 2,2 ppb, com 48,7% das amostras abaixo do LD (0,5 ppb). No entanto, no *Cluster* 4, especificamente nos poços SL-01 e SL-13 as concentrações de As são de 8,4 ppb e 43,8 ppb, respectivamente, e concordantes com os elevados teores de B, 763,0 ppb e 920,0 ppb. Os demais componentes do *Cluster* 4 apresentaram teores de B acima de 200 ppb, valor que ultrapassa a média dos demais poços analisados (95,0 ppb). De forma pontual, a amostra TAQ-09 deste *Cluster* apresenta a mais elevada concentração de S (195,0 ppb), o que corrobora a correlação deste *Cluster* com águas dos folhelhos permianos da Bacia do Paraná, nos quais há incremento nos teores de boro proveniente da Formação Irati (Rodrigues & Quadros, 1976).

#### 4.2 Chumbo/cobre/antimônio

O Pb se distribui ao longo da bacia em concentrações comumente inferiores a 0,3 ppb, com média no conjunto amostral de 1,77 ppb. No entanto, concentrações de 24,8 ppb e 34,0 ppb são verificadas nos poços FZB e SL-08, respectivamente. Os dois poços situam-se no baixo curso do rio, entre os municípios de Novo Hamburgo e São Leopoldo e, apesar de estarem inseridos em *Clusters* distintos (*Clusters* 4 e 1, respectivamente), são muito próximos composicionalmente. As concentrações para o Cu variam entre 0,6 e 7,4 ppb, com máximo de 365,0 ppb no poço SL-08. De forma concordante, o Sb está abaixo do LD (0,05 ppb) em todas amostras, exceto na FZB (0,47 ppb) e SL-08 (1,33 ppb). Neste caso é importante ressaltar que o Pb foi largamente utilizado como antidetonante e lubrificante em combustíveis fósseis, o que pode conduzir à contaminação do aquífero por via atmosférica. Entretanto, o Pb ainda é largamente utilizado na fabricação de baterias elétricas, soldas, materiais de revestimento, borracha, dentre outros materiais, amplamente utilizados em indústrias químicas e de construção civil (WHO, 2011; CETESB, 2012a). O Sb é comumente associado ao Pb na natureza e é registrado em concentrações inferiores a 1,0 ppb em águas subterrâneas (Filella *et al.*, 2002).

Robaina *et al.* (2002) consideram classes variáveis de risco para o Pb no Rio dos Sinos e seus afluentes, sendo que nos arroios Luiz Rau, Schmidt e Pampa as situações são mais preocupantes. No entanto, a mobilidade do Pb é extremamente reduzida e controlada por oxi-hidróxidos de Fe e

Mn, que comumente adsorvem este elemento nas camadas superficiais dos solos (Deutsch, 1997). Portanto, este é elemento incomum em águas subterrâneas, principalmente naqueles de perfis sedimentares.

#### 4.3 Vanádio

Elevadas concentrações de V são verificadas em poços inseridos nos *Clusters* 2, 3 e 4, mesmo que distantes, o que pode indicar fontes diversas para esse elemento. A concentração média para os poços analisados é de 29,6 ppb, porém registram-se 50,5 ppb em CR-6930, 57,5 ppb em CR-6936 e 323,8 ppb em SL-13, que também possui As e B elevados. O V é considerado relativamente abundante na crosta terrestre e possui alta mobilidade, principalmente em pH neutro a alcalino, tendo como principais fontes antrópicas os combustíveis fósseis (ATSDR, 2012), a produção de ligas metálicas especiais, bem como na fabricação de aço carbono de alta resistência, além de catalisadores, produção de vidros coloridos, borracha sintética, esmaltes para porcelanas e tintas (CETESB, 2012b).

Significativas concentrações de V foram encontradas por Barcha (1998) em águas explotadas de porções confinadas com hipertermalismo no Aquífero Guarani. Ressalta-se que os poços estão locados próximos a cemitérios, fator que pode condicionar a elevação dos teores no aquífero freático, face à decomposição dos caixões funerários que podem conter teores elevados de V, utilizado na preservação da madeira e na fabricação de tintas, bem como dos ornamentos metálicos (Jonker & Olivier, 2012).

#### 4.4 Cádmio/mercúrio/cromo/níquel

Embora considerados importantes metais traçadores de contaminação antrópica, devido ao intenso uso na produção de fertilizantes fosfatados, e da indústria metalúrgica e de galvanoplastia, baterias, curtumes, dentre outros (IPCS, 1992; WHO, 2011), o Cr e Ni, utilizados na análise de cargas potencialmente poluidoras pela FEPAM (2001), estão praticamente ausentes nas amostras analisadas. Em análises realizadas próximas a curtumes, Rodrigues & Formoso (2005) verificaram o incremento de Cr em sedimentos, porém em concentrações que se situam próximas ao *background* da região. É importante assinalar que o Cr possui pouca mobilidade em condições de pH neutro à alcalino e o Ni, igualmente, não demonstra variações significativas. Na presente análise o Ni apresenta a maior concentração na amostra SL-08 (6,6 ppb), enquanto no restante das amostras o valor não ul-



trapassa 1,0 ppb. Para Cr, o valor mais elevado é de 10,0 ppb na amostra PA-01, porém, tende a se situar próximo a 3,0 ppb nas demais amostras.

O Cd está abaixo do LD (0,05 ppb) em todas amostras, enquanto o Hg situa-se acima do LD apenas na amostra NHZ-01, com 0,07 ppb. Em análises químicas realizadas ao longo de cursos de rios próximos a curtumes, Rodrigues & Formoso (2006) não detectaram Cd, enquanto Robaina *et al.* (2002) consideram muito baixo a baixo o risco de contaminação por este elemento no Rio dos Sinos e seus afluentes, o que parece se materializar nas águas subterrâneas analisadas.

## 5 Conclusão

A definição dos *clusters* permitiu identificar os padrões hidrogeoquímicos presentes na Bacia dos Sinos, ressaltando as anomalias composicionais para cada grupamento. Os dados apresentados podem auxiliar na confecção de modelo hidrogeoquímico, bem como na elaboração de planos de monitoramento com ênfase nos elementos identificados como *outliers*. De forma sucinta, a segmentação dos aquíferos presentes na bacia dá-se da seguinte maneira: (I) aquíferos porosos em perfis sedimentares com e sem folhelhos, diferenciados entre si pela presença de boro, *Clusters* 1 e 4; (II) aquífero essencialmente fraturado, *Cluster* 2; e (III) aquífero misto com interação por ascensão de águas subterrâneas, *Clusters* 3 e 6.

Dentre os metais pesados analisados, Cd, Hg, Cr e Ni praticamente não se fazem presentes nas águas subterrâneas da bacia e também não são verificados nos compartimentos superficiais (Robaina *et al.*, 2002; Rodrigues & Formoso 2005, 2006), o que indica que esses elementos apresentam forte diluição nos recursos hídricos da bacia e/ou são adsorvidos em barreiras geoquímicas superficiais, como solos ricos em matéria orgânica ou com óxidos de ferro.

No baixo curso do rio, mais especificamente no Município de São Leopoldo (poços SL-01, SL-08 e SL-13) são evidenciadas as principais anomalias, com indicativos de fontes geogênicas e fontes antropogênicas que limitam o uso de águas subterrâneas explotadas nessa região.

Os fatores geogênicos estão relacionados com as relativamente elevadas concentrações de As (valor máximo de 43,8 ppb) e B (920,0 ppb) decorrentes dos folhelhos permianos da Bacia do Paraná, em teores próximos ou mesmo superiores aos limites de referência (10 ppb para As), conforme WHO (2011). Esta mesma referência bibliográfica considera o As como elemento não essencial ao ser

humano e que sua exposição prolongada pode gerar desde lesões na pele a câncer de pulmão, bexiga, dentre outros efeitos colaterais.

Por outro lado, os fatores antropogênicos são indicados pela presença de Pb (valor máximo de 34,0 ppb) associado a Cu e Sb nos poços FZB e SL-08, provavelmente relacionados às indústrias químicas, sendo que alguns cursos superficiais nas porções média e baixa da bacia são apontados como alto risco de contaminação de Pb. Mesmo com mobilidade reduzida, estes elementos são encontrados nas águas subterrâneas de forma pontual. O valor de referência para Pb é de 10 ppb e exposição a este elemento pode levar a uma série de efeitos colaterais, como distúrbios neurológicos, cardíacos, renais e de fertilidade (WHO, 2011).

Para o V, a concentração mais elevada é de 323,8 ppb, o que pode indicar influência nos aquíferos superpostos por fluxo ascendente do Aquífero Guarani em porções confinadas e com hipertermalismo, porém outras fontes podem ser relacionadas, tendo em vista a abundância deste elemento na crosta terrestre. Embora a Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), legislação mais atual referente à potabilidade da água, não trate de valores de referência para V, a Resolução CONAMA nº 396/2008 (CONAMA, 2008) atribui o valor de 50 ppb para consumo humano. ATSDR (2012) considera a via aérea como principal risco de exposição, no entanto, os elevados teores deste elemento e dos demais evidenciados na presente pesquisa devem ser monitorados e suas fontes detalhadas, garantindo maior assertividade na locação de poços tubulares e preservação da qualidade na água distribuída.

O nível de detalhamento proposto para a presente pesquisa foi atingido, tendo em vista ter sido possível determinar os aquíferos presentes na Bacia do Rio dos Sinos, a interação entre eles, bem como discriminar os principais elementos químicos que se sobressaem aos demais dentro do conjunto analisado, além daqueles associados a potenciais contaminantes e que estão praticamente ausentes nas águas subterrâneas da bacia. Os resultados obtidos associados à posterior análise isotópica para aferição das fontes possibilitarão a confecção de modelamento hidrogeoquímico das águas subterrâneas, que poderá ser a base da gestão e controle dos recursos hídricos, bem como de suas fontes contaminantes.

**Agradecimentos** - Agradecemos ao NAE- Núcleo de Assessoria Estatística, à empresa HidroGeo, pela disponibilização dos dados dos poços tubulares e a Matias Pacheco de Oliveira, pela confecção dos mapas.

## Referências

- Anderberg, M.R. 1973. *Cluster Analysis for Applications*. New York, Academic Press. 359p.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012. *Toxicological Profile for Vanadium*. Atlanta, ATSDR, 255p.
- Barcha, S.F. 1998. Ocorrência de Vanádio no Aquífero Botucatu. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, São Paulo. *Suplemento...* São Paulo. p. 1-6. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1188>>. Acesso em: 17 de maio de 2013.
- Bittencourt, A.V.L., Filho, E.F.R., Hindi, E.C. & Filho, A.C.B. 2003. A Influência dos Basaltos e de Misturas com Águas de Aquíferos Sotopostos nas Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia do Rio Piquiri, Paraná- BR. *Revista Águas Subterrâneas*, 17.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
- Caetano-Chang, M.R. & Tai, W.F. 2003. Diagênese de Arenitos da Formação Pirambóia no Centro-Leste Paulista. *Revista Geociências*, 22, Especial, p. 33-40.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1988. Norma nº 6410- *Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas*. Atualizada em 1999. São Paulo. 32p.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2012a. *Chumbo e seus compostos*. Ficha de Informação Toxicológica. São Paulo. 3p.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2012b. *Vanádio e seus compostos*. Ficha de Informação Toxicológica. São Paulo. 3p.
- COMITESINOS. Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. 2011. Disponível em: <<http://www.comitesinos.com.br/>>. Acesso em: 13 de setembro de 2011.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Diário Oficial da União nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68.
- CPRM. 2006a. Serviço Geológico do Brasil. *Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul*. Rio de Janeiro, escala 1: 750.000.
- CPRM. 2006b. Serviço Geológico do Brasil. *Mapa dos Sistemas Aquíferos*, Projeto Plano Diretor de Mineração da Região Metropolitana de Porto Alegre. Porto Alegre, escala 1: 250.000.
- Deutsch, W.J. 1997. *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to contamination*. New York, Lewis Publishers. 221p.
- FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. 2001. *Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Rio Guaíba*. Porto Alegre. 83p.
- Filella, M., Belzile, N. & Chen, Y. 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters- I Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57:125-176.
- IPCS. International Programme on Chemical Safety. 1992. Cadmium- Environmental aspects. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm>>. Acesso em: 14 de março de 2013.
- Jonker, C. & Olivier, J. 2012. Mineral Contamination from Cemetery Soils: Case Study of Zandfontein Cemetery, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9(2): 511-520.
- Marimon, M.P.C. 2006. *O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil*. Porto Alegre. 314p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Milani, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A. & França, A.B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*, 15: 265-287.
- Nanni, A.S. 2008. *O Flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico*. Porto Alegre, 127 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Plano Sinos. Plano de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. 2011. *Meta 5, Atividade 5.3- Síntese do Plano de Bacia*. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo. 274p.
- Robaina, L.E., Formoso, M.L.L. & Pires, C.A.F. 2002. Metais Pesados nos Sedimentos de Corrente como Indicadores de Risco Ambiental- Vale do Rio dos Sinos, RS. *Revista do Instituto Geológico*, 23(2): 35-47.
- Rodrigues, M.L.K. & Formoso, M.L.L. 2005. Geochemical Distribution of Selected Heavy Metals in Stream Sediments Affected by Tannery Activities. *Water, Air and Soil Pollution*, 169: 167-184.
- Rodrigues, M.L.K. & Formoso, M.L.L. 2006. Heavy Metals in Recent Sediments and Bottom-Fish Under the Influence of Tanneries in South Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 176: 307-327.
- Rodrigues, R. & Quadros, L.P. 1976. Mineralogia das Argilas e Teor de Boro das Formações Paleozóicas da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto. p. 351-379.
- Scherer, C.M.S., Tomazelli, L.J. & Goldberg, K. 2007. *Construção, acumulação e preservação do paleoerg I Botucatu*. In: Roberto Iannuzzi & José Carlos Frantz. (Org.). 50 Anos de Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, Comunicação e Identidade, p. 283-297.
- SIAGAS. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. CPRM. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/>>. Acesso em: 27 de maio de 2010.
- Warren, L.V., Almeida, R.P., Hachiro, J., Machado, R., Roland, L.F., Steiner, S.S. & Chamani, M.A.C. 2008. Evolução sedimentar da Formação Rio do Rasto (Permo-Triássico da Bacia do Paraná) na porção centro sul do estado de Santa Catarina, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2-suplemento): 213-277.
- WHO. World Health Organization. 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publica-](http://www.who.int/water_sanitation_health/publica-)

tions/2011/dwq\_guidelines/en/>. Acesso em: 16 de maio de 2012.

Manuscrito 587

Editoras: Maria Luiza Correa da Câmara Rosa e Maria do Carmo Lima e Cunha